

RESIST INK COMPOSITION

Patent number: JP6332169
Publication date: 1994-12-02
Inventor: IMAZU HIDEKI; HIROSE ISAMU; HIOKI MASANOBU;
YOSHIMURA MASAHIKO; MATSUI MAKOTO
Applicant: UNITIKA LTD
Classification:
- international: C08F299/02; C08G59/20; C08G59/40; C09D11/10;
G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/032;
G03F7/038; H05K3/28; C08F299/00; C08G59/00;
C09D11/10; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/032; G03F7/038; H05K3/28; (IPC1-7):
C08F299/02; G03F7/027; C08G59/20; C08G59/40;
C09D11/10; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/032; G03F7/038; H05K3/28
- european:
Application number: JP19930141551 19930519
Priority number(s): JP19930141551 19930519

Report a data error here

Abstract of JP6332169

PURPOSE: To obtain the resist ink composition functioning as a solder resist film superior in a water-soluble flux resistance and high in reliability by using an unsaturated compound obtained by reaction between an epoxy compound having a naphthalene skeleton and an unsaturated monobasic acid.

CONSTITUTION: This resist ink composition contains (A) the unsaturated compound obtained by reaction between the 1, 6-diglycidyl-oxynaphthalene and the unsaturated monobasic acid, (B) an active light setting resin obtained by reaction between the reaction product (of an epoxy compound with an unsaturated monobasic acid) and a saturated or unsaturated polybasic acid, (C) a photopolymerization initiator, and (D) an epoxy compound having ≥ 2 epoxy groups in one molecule in a mixing weight ratio A/B of 5-30:95-70 and in that C/(A+B) of (2-30):100 and in that D/B of (10-50)/100, thus permitting this composition to be improved in photosensitivity and easily photo setting in a short exposure time and easily developed with a weak alkali aqueous solution.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-332169

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
	5 1 2			
C 0 8 G 59/20	N H N			
59/40	N K H			
C 0 9 D 11/10	P T E			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-141551	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成5年(1993)5月19日	(72) 発明者	今津 英輝 京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	広瀬 勇 京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	日置 正信 京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジストインキ組成物

(57) 【要約】

【目的】 水溶性フラックス耐性に優れた高信頼性ソルダーレジスト膜を形成するレジストインキ組成物を提供する。

【構成】 (A) 1, 6-ジグリシジルオキシナフタレンと不飽和一塩基酸とを反応せしめて得られる不飽和化合物、(B) エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性光線硬化性樹脂、(C) 光重合開始剤及び(D) 一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなるレジストインキ組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1, 6-ジグリシジルオキシナフタレンと不飽和一塩基酸とを反応せしめて得られる不飽和化合物、(B) エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性光線硬化性樹脂、(C) 光重合開始剤及び(D) 一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有してなり、不飽和化合物(A)と活性光線硬化性樹脂(B)の混合割合が重量比で5~30:95~70であり、光重合開始剤(C)を不飽和化合物(A)と活性光線硬化性樹脂(B)の混合物100重量部に対して2~30重量部、エポキシ化合物(D)を活性光線硬化性樹脂(B)100重量部に対して10~50重量部含むことを特徴とするレジストインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線基板の製造工程において、ソルダーレジスト、就中、水溶性フラックス耐性レジストとして好適に用いられるレジストインキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線基板業界において、ソルダーレジスト、化学メッキ用レジスト等に使用可能な優れた特性を有するレジストインキ組成物が知られている。ソルダーレジストの主な目的は、はんだ付け時のはんだ領域を限定し、はんだブリッジを防ぐこと、裸の銅導体の腐食を防止すること、及び長期にわたって導体間の電気絶縁性を保持することである。プリント配線基板上にソルダーレジスト膜を形成する際、従来、エポキシ樹脂、アミノプラスト等を主成分とする熱硬化型のレジストインキをスクリーン印刷法により印刷し、転写部を熱硬化させていた。しかし、近年、IC、LSI、超LSI等電子部品の高集積化が進む中で、これらを搭載するプリント配線基板も益々高密度化の傾向にあり、その実装法としては、配線間隔を狭めたり、フラットプラスチックパッケージ(FPP)のようなLSI部品を基板の表面に実装する表面実装方式(SMT)が採用されているのが現状であり、従来の方式ではこの高密度化の要求に対応しきれなくなっている。

【0003】そこで、写真法の原理を利用してソルダーレジスト膜を得る方法が開発され、それにもなってフォトソルダーレジストインキの開発が検討されてきた。例えば、特開昭61-272号公報にはエポキシ基を含有するノボラック型エポシアクリレート及び光重合性開始剤を主成分とする組成物が開示されている。これらの組成物は耐熱性も優れており、有用であるが、現像液として1, 1, 1-トリクロロエタン/低級アルコール混合液を用いる必要があり、現像液管理に問題がある。また1, 1, 1-トリクロロエタンの使用は地下水汚染

2

の恐れがあり、環境保全上好ましくない。

【0004】そこで、フォトソルダーレジストインキにおいても作業環境、処理コストの面で、有機溶剤で現像するタイプのものに代わって、炭酸ナトリウム水溶液のような弱アルカリ水溶液により現像可能なものが提案されている。例えば、特開昭61-243869号公報及び特開昭63-278052号公報には、ノボラック型もしくはビスフェノール型エポキシ樹脂骨格を有する樹脂成分を含み、弱アルカリ水溶液により現像が可能であり、耐熱性、耐薬品性等に優れた永久保護マスクタイプのレジストインキ組成物が開示されている。また特開昭62-158710号公報、特開昭62-285903号公報及び特開昭63-11930号公報には無水マレイン酸とスチレンとの共重合体にヒドロキシアルキレン(メタ)アクリレートを開環付加したものをベースポリマーとするアルカリ現像型のレジストインキ組成物が開示されている。

【0005】さらに近年、オゾン層破壊の原因物質とされるフロンの使用が厳しく制限され、フロン洗浄工程を経ることなくプリント配線板を製造することが望まれている。このためフロンに代わる安全性の高い洗浄剤が種々試みられているが、これらは洗浄効果及びコストの面で未だ満足が得られるものではない。これに対してプリント配線板に部品をはんだ付けする際、従来使用されて来たロジン系のフラックスを特定の水性フラックスに代替させることによってフロンその他の洗浄剤を用いることなく、安全にフラックスの洗浄除去が可能なプリント配線基板を製造する試みがなされ、かなりの効果を上げている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のようなレジストインキ組成物を用いて、写真法によりソルダーレジスト膜を形成した場合、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性及び水性フラックス耐性が十分ではなく、プリント配線基板の永久保護マスクとして使用するには満足できる性能を有するものが得られていなかった。そこで、本発明は、このような問題のないレジストインキ組成物を提供することを目的とするものである。すなわち、光に対する感度が良好で、短い露光時間で容易に光硬化させ、炭酸ナトリウム等のような弱アルカリ水溶液で容易に現像することができ、さらに光ばかりでなく熱によっても硬化し得るレジストインキ組成物であって、それを被対象物に被覆したのち光と熱で硬化した被膜は、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性さらには水性フラックス耐性に優れた高信頼性ソルダーレジスト膜として機能するようなレジストインキ組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

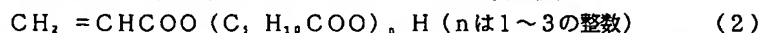
【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、ナフタレン骨

50

格を有するエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とを反応せしめて得られる不飽和化合物を使用することにより、前記の課題を達成できることを見出して本発明に到達した。すなわち、本発明は、(A) 1, 6-ジグリシジルオキシナフタレンと不飽和一塩基酸とを反応せしめて得られる不飽和化合物、(B) エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性光線硬化性樹脂、(C) 光重合開始剤及び(D) 一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有してなり、不飽和化合物(A)と活性光線硬化性樹脂(B)の混合割合が重量比で5~30:95~70であり、光重合開始剤(C)を不飽和化合物(A)と活性光線硬化性樹脂(B)の混合物100重量部に対して2~30重量部、エポキシ化合物(D)を活性光線硬化性樹脂(B)100重量部に対して10~50重量部含むことを特徴とするレジストインキ組成物を要旨とするものである。(以下、不飽和化*



及び、一般式(2)で示されるアクリル酸とカプロラク※ ※トンとの反応物、



等が用いられる。一般式(1)及び一般式(2)で示される化合物は公知であり、商業的にも入手可能であり、例えば一般式(1)で示される化合物としては、東亜合成(株)アロニックスM5600(n;平均1.2~1.4)、一般式(2)で示される化合物としては、同上社アロニックスM5300(n;平均2)等が用いられる。これらの不飽和一塩基酸は単独で、又は組み合わせて用いることができる。

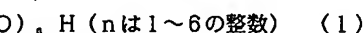
【0010】A成分の合成において、このエポキシ化合物と不飽和一塩基酸との付加反応は常法により行われるが、未反応物や遊離のカルボン酸の存在を防ぐためカルボン酸基/エポキシ基のモル比は0.9から1.0の範囲とすることが好ましい。上記エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との付加反応は、例えば前記エポキシ化合物をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の不活性溶剤に溶解し、触媒として、トリ-n-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等を用い、また必要に応じて、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノールを加え、90~110℃で約8時間攪拌反応させることにより得られる。

【0011】本発明によるレジストインキ組成物は、B成分としてエポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性光線硬化性樹脂を含有する。このような活性光線硬化性樹脂は既に公知であり、例えば特公昭51-28677号公報、特公昭59-19130号公報、特

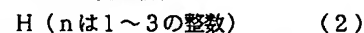
* 化合物(A)、活性光線硬化性樹脂(B)、光重合開始剤(C)及びエポキシ化合物(D)をそれぞれA成分、B成分、C成分及びD成分と略称する。)

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。本発明によるレジストインキ組成物は、A成分として、1, 6-ジグリシジルオキシナフタレンと不飽和一塩基酸とをカルボン酸基/エポキシ基のモル比が、例えば、0.8~1.1の範囲で付加反応せしめて得られる不飽和化合物を含有する。1, 6-ジグリシジルオキシナフタレンは公知の化合物であり、例えば市販品としては、大日本インキ化学工業社製のEX4032(エポキシ当量147)を挙げることができる。

【0009】また、もう一方の不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、β-フリルアクリル酸、β-スチリルアクリル酸、α-シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、一般式(1)で示されるアクリル酸オリゴマー、



及び、一般式(2)で示されるアクリル酸とカプロラク※ ※トンとの反応物、



開昭61-243869号公報等に記載されている。好ましい活性光線硬化性樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂あるいはハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、カルボン酸基/エポキシ基のモル比が0.5~1.0の範囲で付加反応させて得られる不飽和化合物の二級水酸基及び/あるいは残存エポキシ基に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる活性光線硬化性樹脂を挙げることができる。

【0012】ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールとエピクロロヒドリンを常法により反応させて得られるもので、商業的にも入手可能である。またオルソクレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、あるいはハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、それぞれオルソクレゾール、フェノール、あるいはハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるもので、いずれも商業的にも入手可能である。

【0013】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、シェル社製、エピコート828(エポキシ当量184~194)、エピコート834(エポキシ当量230~270)、エピコート1001(エポキシ当量450~500)、エピコート1004(エポキシ当量875~975)ダウケミカル社製DER331(エポキシ当量182~192)、DER337(エポキシ当量230~250)、DER661(エポキシ当量500~560)、DER663U(エポキシ当量730~820)等が挙げられる。

【0014】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、チバ・ガイギー社製、アラルダイトECN1299（軟化点99℃、エポキシ当量230）、ECN1280（軟化点80℃、エポキシ当量230）、ECN1273（軟化点73℃、エポキシ当量230）日本化薬（株）製、EOCN104（軟化点90～100℃、エポキシ当量225～245）、EOCN103（軟化点80～90℃、エポキシ当量215～235）、EOCN102（軟化点70～80℃、エポキシ当量215～235）、EOCN101（軟化点65～69℃、エポキシ当量205～225）等が挙げられる。

【0015】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばシェル社製、エピコート152（エポキシ当量175）、エピコート154（エポキシ当量176～181）、ダウケミカル社製、DEN431（エポキシ当量172～179）、DEN438（エポキシ当量175～182）、東都化成（株）製、YDPN-638（エポキシ当量170～190）、YDPN-601（エポキシ当量180～220）、YDPN-602（エポキシ当量180～220）等が挙げられる。

【0016】ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば日本化薬（株）製、BREN（エポキシ当量270～300、臭素含有量35～37%、軟化点80～90℃）等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0017】不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、β-フリルアクリル酸、β-スチリルアクリル酸、α-シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、前記一般式（1）で示されるアクリル酸オリゴマー、あるいは一般式（2）で示されるアクリル酸とカプロラクトンとの反応物等が用いられる。これらの不飽和化合物は単独で、または組み合わせて用いることができる。

【0018】本発明の活性光線硬化性樹脂の合成において、これらのエポキシ化合物と不飽和一塩基酸との付加反応は、常法により行われるが、カルボン酸基/エポキシ基のモル比を、0.5～1.0の範囲とすることが好ましい。カルボン酸基/エポキシ基のモル比が0.5未満では露光後の現像処理により光硬化被膜が膨潤しやすく、1.0を越える場合には、遊離の不飽和カルボン酸量が多くなるため、皮膚刺激性が強くなる等、安全上好ましくない傾向にある。

【0019】エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との付加反応物は、例えば前記エポキシ樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン等の不活性有機溶剤に溶解し、触媒としてトリ-n-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等を、また重合禁止剤として

ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール等を用い、70～100℃で前記不飽和一塩基酸と上記のモル比の範囲で攪拌反応させることにより得られる。

【0020】また、前述の飽和又は不飽和の多塩基酸無水物としては、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチル2置換ブチルテトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物、無水クロレンジック酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸等を挙げることができる。

【0021】これらの多塩基酸無水物と前記反応不飽和化合物との付加反応は、アルカリ水溶液による現象性および光硬化膜の膨潤性の点からカルボン酸基/水酸基のモル比を0.6～2.0の範囲として常法により行うことが望ましい。前記反応不飽和化合物の内、エポキシ基が残存している部分では、多塩基酸無水物の二級水酸基への付加反応により生成するカルボキシル基とエポキシ基との付加反応が起こり、得られる反応生成物のカルボキシル基濃度が低下する。このため、予め、多塩基酸無水物の使用量を、その低下分に見合うだけ多くすることが望ましい。

【0022】特に好ましい活性光線硬化性樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸（アクリル酸/エポキシ基のモル比=0.5～1.0、無水テトラヒドロフタル酸/水酸基のモル比=0.6～2）系樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸（アクリル酸/エポキシ基のモル比=0.5～1.0、無水テトラヒドロフタル酸/水酸基のモル比=0.6～2）系樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸（アクリル酸/エポキシ基のモル比=0.5～1.0、無水テトラヒドロフタル酸/水酸基のモル比=0.6～2）系樹脂等を挙げることができる。

【0023】本発明によるレジストインキ組成物は前記のB成分に対して、A成分を特定の割合で混合せしめることによって目的を達成することができるものであり、重量比で（A）：（B）=5～30：95～70好ましくは10～20：90～80が適当な量比である。A成分は不飽和基を有する液状化合物であり、組成物全体に対する比率として前述の（A）：（B）で示した量比の範囲を越える場合は、製膜工程における塗膜の乾燥性や、アルカリ水溶液に対する現象性等の点で好ましくない傾向にある。

【0024】本発明のレジストインキ組成物は、活性光線の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤、

すなわちC成分を含有する。本発明のC成分の具体例としては、置換又は非置換の多核キノン類、例えば、2-エチルアントラキノン、2-ヒープチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等、ジアセチルベンジル等のケタルドニル化合物、ベンゾイン等の α -ケタルドニルアルコール類及びエーテル類、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン類、例えば、 α -フェニルベンゾイン、 α 、 α -ジエトキシアセトフェノン等、ベンゾフェノン、4,4'-ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルチオキサントン等のチオキサントン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1が用いられ、これらは単独でも、又は組み合わせて使用してもよい。C成分の好ましい配合量としては、A成分とB成分の混合物100重量部に対して2~30重量部である。

【0025】本発明のD成分は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有する。このエポキシ化合物としては、例えば、前記のビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂の他、ポリグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。D成分の好ましい配合量は、B成分100重量部に対して10~50重量部である。

【0026】本発明のレジストインキ組成物には、上記A、B、C及びD成分以外に、必要に応じて、末端エチレン基を少なくとも2個有する光重合可能な不飽和化合物を含有してもよい。この光重合可能な不飽和化合物としては、例えばトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、1,3-ブチルグリコール、1,4-ブチレンジグリコール、1,5-ペンタンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリプロピレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、2,2-ビス[4,4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル、無水フタル酸-ジエチレンジグリコール-アクリル酸(1/2/2のモル比)縮合物、トリメチロールプロパン-テトラヒドロフタル酸-アクリル酸(2/1/4のモル比)縮合物等の末端にアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有する低分子ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0027】また、特公昭52-43092号公報等に

記載されているジオールモノアクリレート又はジオールモノメタクリレートとジイソシアネートとの反応生成物、特開昭57-55914号公報等に記載されているジオールモノアクリレート/2価アルコール/トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート反応物、あるいはイソシアネートエチルメタクリレート/水(2/1のモル比)反応物等を用いることもできる。

【0028】さらに、本発明によるレジストインキ組成物には、微粒状充填剤を含有してもよい。微粒状充填剤の具体的例としては、例えばタルク、シリカ、酸化チタン、クレイ、炭酸カルシウム、含水珪酸、水酸化アルミニウム、アルミナ、硫酸バリウム、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、マイカ粉、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等が用い得る。微粒状充填剤の粒径は、解像度、硬化被膜の密着性等の低下防止の点から、好ましくは、0.01~10 μ m、より好ましくは0.01~1.5 μ mのものが用い得る。微粒状充填剤はレジストインキ組成物中に均一に分散されていることが好ましい。

【0029】微粒状充填剤と前記光重合性化合物との間の接着力を増すために、微粒状充填剤の表面を、水酸基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤で処理することもできる。シランカップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0030】さらに本発明によるレジストインキ組成物には、他の補助添加剤を含有してもよい。補助添加剤としては、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール等の重合禁止剤、ベンゾトリアゾール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、5-メルカプト-1H-1,2,4-トリアゾール等の密着性向上剤、フタロシアニングリーン等の顔料、三酸化アンチモン等の難燃剤、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素・第二アミン複合物等のエポキシ樹脂の潜在性硬化剤等が挙げられる。また、レジスト塗膜を作成後の塗膜表面の平滑性を促進する目的で、レベリング剤、消泡剤等も補助添加剤として含有してもよい。これには米国モンサント社の「モダフロー」、共栄社油脂(株)社の「AC-300」等が使用できる。

【0031】本発明のレジストインキ組成物は、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法等の常法により、保護すべきプリント基板上に直接塗装し、厚さ10~150 μ mの感光性レジスト層を容易に形成することができる。塗装にあたり必要ならば組成物を溶剤に溶解させて行うこともできる。この溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、

シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、塩化メチレン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。

【0032】こうして形成されたレジスト被膜の露光及び現像は、常法により行われる。すなわち、後記する加熱処理温度以下での加熱乾燥により溶剤を揮散せしめ、光源として超高圧水銀灯、高圧水銀灯等を用いて該レジスト被膜の上に直接ネガフィルムを密着させて像状に露光した後、ネガフィルムを取り外して現像する。現像処理に用いられる現像液としては、アルカリ水溶液が用いられ、その塩基としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のアルカリ金属リン酸塩、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩等が例示でき、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。

【0033】上記の方法でパターンを形成されたレジスト被膜は、通常のエッチング、メッキ等のための耐食膜としての特性を持っているが、現像後に80～200℃で加熱処理を行うことで、より密着性、耐熱性、耐溶剤性、水溶性フラックス耐性等の特性を向上でき、ソルダーレジストとしての特性を満足する永久的な保護マスクが得られる。

【0034】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて具体的に詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下各例中の「部」及び「%」は、特記されていない限り重量基準である。実施例及び比較例に使用する組成物の一部であるA成分及びB成分を下記の方法で合成した。

A成分：不飽和化合物溶液の合成

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた三つ口フラスコに、EXA4032（大日本インキ化学工業社製エポキシ樹脂 エポキシ当量147）を380部、エチルセロソルブアセテート239部、N、N-ジメチルベンジルアミン0.6部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.2部を加えて110℃に上昇し、均一に溶解させた後、反応温度を110℃に保ちながら1時間かけてアクリル酸177部を滴下した。滴下後110℃で8時間攪拌を続け、不揮発分70%の不飽和化合物溶液（A成分）を得た。反応生成物の酸価は1（KOH・mg/g）以下であった。

B成分：活性光線硬化性樹脂溶液の合成

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた三つ口フラスコに、エビコート828（シェル社製ビスフェノール型エポキシ樹脂 エポキシ当量190）を380部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300部、N、N-ジメチルベンジルアミン0.6部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.2部を加えて110℃に昇温し、均一に溶解させた後、反応温度を110℃に保ちながら1時間かけてアクリル酸144部を滴下した。滴

下後110℃で10時間攪拌を続け、反応系の酸価を1（KOH・mg/g）以下にした後、無水テトラヒドロフタル酸194部を加え、110℃で約10時間攪拌を続け、不揮発分71%の樹脂溶液（B成分）を得た。反応生成物の酸価は100（KOH・mg/g）であった。

【0035】実施例1～3、比較例1

（1）レジストインキ組成物の調製

前記のA成分；不飽和化合物溶液（不揮発分70%）、B成分；活性光線硬化性樹脂溶液（不揮発分71%）、及びC成分；ベンゾフェノン、ジエチルアミノベンゾフェノン、D成分；トリグリシジルイソシアヌレート、光重合可能な不飽和化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、微粒状充填剤；硫酸バリウム、及び補助添加剤として、顔料；フタロシアニングリーン；エポキシ樹脂潜在性硬化剤；ジシアニジアミド、重合禁止剤；ヒドロキノンモノメチルエーテル、レベリング剤/消泡剤；モダフロー、AC-300、溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを第1表に示した割合（重量部）で配合し、3本ロールミルを用いて混練し、レジストインキ組成物を調整した。

【0036】（2）レジスト被膜の形成

脱脂洗浄した厚さ1.6mmのプリント配線基板に、前記（1）で調製したレジストインキ組成物を25μmの厚さで塗布し、熱風乾燥機中で70℃の温度で30分間乾燥させた後、ネガフィルムを密着させ、露光現像をした後、さらに熱風乾燥機中で140℃の温度で50分間熱処理を行い、パターンを形成させた。

【0037】（3）レジスト被膜の評価

塗膜の乾燥性、露光感度、現像性については70℃の温度で30分間乾燥したものについて試験し、基板との密着性、はんだ耐熱性、水溶性フラックス耐性、耐薬品性、耐溶剤性及び絶縁抵抗については、前記のようにして露光、現像した後、140℃で50分間加熱を行い完全硬化した後のレジスト被膜について試験した。

【0038】各評価については以下に示すように行った。

（3-1）塗膜の乾燥性

JIS K-5400に準じて試験した。評価のランクは次のとおりである。

○：まったくタックが認められないもの

△：わずかにタックが認められるもの

×：顕著にタックが認められるもの

【0039】（3-2）露光感度

コダックステップタブレットNo2（イーストマンコダック社製、光学濃度段差0.15、21段差のネガフィルム）を塗膜に密着し、5kw超高圧水銀ランプ

〔（株）オーク製作所製、HMW-201GX〕を用いて波長365nm付近の紫外線を照度25mw/cm²で20秒間（光量500mJ/cm²）照射した後記（3-3）の弱アルカリ水溶液に対する現像性試験と同様に

処理して、銅箔上に残存するレジスト被膜の段数を調べた。この評価法では、高感度であるほど残存する段数が多くなる。

【0040】(3-3) 弱アルカリ水溶液に対する現像性

前記(3-2)のようにして露光処理したものについて、1%の炭酸ナトリウム水溶液を使用して、現像機(吉谷商会(株)製、YCE-85)により、2.1Kg/cm²の圧力下、30℃で60秒間現像を行った。現像後、30倍に拡大して視察し、残存するレジスト被膜を目視で評価した。評価のランクは次のとおりである。

○: 現像性の良好なもの(ネガフィルムによって遮光した部分の銅箔上にレジスト被膜が全く残らないもの。)
×: 現像性の不良なもの(ネガフィルムによって遮光した部分の銅箔上にレジスト被膜が残るもの。)

【0041】(3-4) レジスト被膜硬度

前記(3-2)及び(3-3)のようにして露光、現像した後、140℃で50分間加熱したレジスト被膜の硬度を、JIS K-5400の試験法に準じて鉛筆硬度試験機を用いて荷重1Kgを掛けた際、レジスト被膜に傷が付かない最も高硬度をもって表示した。鉛筆は、「三菱ハイユニ」(三菱鉛筆(株)製)を使用した。

【0042】(3-5) 基板との密着性

前記(3-2)及び(3-3)のようにして露光、現像した後、140℃で50分間加熱したレジスト被膜に、少なくとも100個の碁盤目が得られるようにクロスカットを入れ、次いで、粘着テープを用いて、ピーリング試験を行い、碁盤目の剥離の状態を目視によって評価した。評価のランクは次のとおりである。

○: 全ての測定点で全く剥離が認められなかったもの
△: 100の測定点中1~20の点で剥離が認められたもの
×: 100の測定点中21以上の点で剥離が認められたもの

【0043】(3-6) はんだ耐熱性

前記(3-2)及び(3-3)のように露光、現像した後、140℃で50分間加熱したレジスト被膜に付いて、JIS D-0202に準じて、260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し、浸漬後のレジスト被膜の状態を評価した。評価のランクは次のとおりである。

○: レジスト被膜の外観に異常なし
×: レジスト被膜の外観に膨れ、溶融、剥離あり

【0044】(3-7) 水溶性フラックス耐性

前記(3-2)及び(3-3)のようにして露光、現像した後、140℃で50分間加熱してパターン形成した基板を水溶性フラックスソルボンD No. K-183(ケンコエレクトロニクス社製)に5秒間浸漬し、15秒間空気中で放置した後、260℃に保ったはんだ浴の表面に5秒間浮かせた。その後この基板を取り出し5分間放

冷し、これを1サイクルとして、5サイクル処理した後、粘着テープを用いてピーリング試験を行い、銅回路上及び端子上の剥離の状態を目視によって評価した。評価のランクは次のとおりである。

○: 剥がれが認められなかったもの
△: 1~4個所で剥がれが認められたもの
×: 5個以上の剥がれが認められたもの

【0045】(3-8) 耐薬品性

前記(3-2)及び(3-3)のようにして露光、現像し、140℃で50分間加熱したレジスト被膜に対して下記の薬品にそれぞれ25℃で1時間浸漬し、浸漬後の外観、密着性を評価した。

①耐酸性

10重量% HCl 水溶液

②耐アルカリ性

10重量% NaOH 水溶液

③耐溶剤性

1, 1, 1-トリクロロエタン

塩化メチレン

イソプロピルアルコール

評価のランクは次のとおりである。

○: 異常なし

×: 溶解又は膨潤あり

【0046】(3-9) 絶縁抵抗

前記(3-2)及び(3-3)のようにして露光、現像し、140℃で50分間加熱したレジスト被膜に、JIS Z-3197に従って円形電極を作成し、常態及び55℃、95%RH、100時間後の絶縁性を東亜電波(株)製、Super Megohmmeter Model SM-5hを用いて測定した。

【0047】(4) 結果

以上の評価結果をまとめて表すと第2表に示したとおりとなった。同表の結果より明らかなように本発明のレジストインキ組成物は従来品に比較して露光感度が優れ、乾燥性、現像性等の特性も従来品並みのレベルを有する。また、本発明のレジストインキ組成物を基板に被覆したレジスト被膜は硬度、電気絶縁抵抗、水溶性フラックス耐性及び耐薬品性が従来品より優れ、密着性、はんだ耐熱性も従来品並みのレベルを有する。

【0048】

【発明の効果】本発明のレジストインキ組成物は、露光感度が優れ、短い露光時間で容易に光硬化することが可能であり、炭酸ナトリウム等のような弱アルカリ性水溶液で容易に現像することができる。また、これを基板に被覆したレジスト被膜は硬度、電気絶縁抵抗及び耐薬品性が従来品より優れている。したがって、一歩進んだ高信頼性のソルダーレジスト膜として使用することができる。しかも本発明のレジストインキ組成物よりなるレジスト被膜は、従来の同種品にて不十分であった水溶性フラックス耐性が一段と向上しているので、実用的に充分

使用に耐え得る水溶性フラックス耐性レジストとして好適に使用することができる。本発明のレジストインキ組成物は、上記したソルダーレジスト以外に、化学メッキ用レジスト等の主としてプリント配線版分野にて使用さ*

*れる各種レジスト用のインキ組成物としても利用することができる。

【表1】

成 分	実施例			比較例
	1	2	3	1
不飽和化合物溶液 (A)	4. 7	7. 0	9. 4	0. 0
活性光線硬化性樹脂溶液 (B)	42. 3	40. 0	37. 6	47. 0
ベンゾフェノン (C)	5. 0			
ジエチルアミノベンゾフェノン (C)	1. 0			
トリグリシジルイソシアヌレート (D)	13. 0			
トリメチロールプロパントリアクリレート	6. 0			
硫酸バリウム	21. 0			
フタロシアニングリーン	0. 45			
ジアンジアミド	1. 0			
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0. 05			
モダフロー	1. 0			
AC-300	1. 0			
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート	3. 0			

【表2】

		実施例			比較例
		1	2	3	1
	乾 燥 性	○	○	○	○
	露光感度	7	8	8	6
	現 像 性	○	○	○	○
塗 膜 物 性	硬度	5H	5H	6H	5H
	密着性	○	○	○	○
	はんだ耐熱性	○	○	○	○
	水溶性フラックス耐性	○	○	○	×
	耐薬品性	○	○	○	△
	絶縁抵抗(Ω)	5.0×10^{12}	7.0×10^{12}	6.0×10^{12}	5.0×10^{12}

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/028			
	7/032	5 0 1		
	7/038			
H 0 5 K	3/28	D 7511-4E		
// C 0 8 F	299/02	M R V		

(72)発明者 吉村 政彦
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 松井 誠
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-332169

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G03F 7/027
C08G 59/20
C08G 59/40
C09D 11/10
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/032
G03F 7/038
H05K 3/28
// C08F299/02

(21)Application number : 05-141551

(22)Date of filing : 19.05.1993

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(72)Inventor : IMAZU HIDEKI
HIROSE ISAMU
HIOKI MASANOBU
YOSHIMURA MASAHICO
MATSUI MAKOTO

(54) RESIST INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the resist ink composition functioning as a solder resist film superior in a water-soluble flux resistance and high in reliability by using an unsaturated compound obtained by reaction between an epoxy compound having a naphthalene skeleton and an unsaturated monobasic acid.

CONSTITUTION: This resist ink composition contains (A) the unsaturated compound obtained by reaction between the 1, 6-diglycidyl-oxynaphthalene and the unsaturated monobasic acid, (B) an active light setting resin obtained by reaction between the reaction product (of an epoxy compound with an unsaturated monobasic acid) and a saturated or unsaturated polybasic acid, (C) a photopolymerization initiator, and (D) an epoxy compound having ≥ 2 epoxy groups in one molecule in a mixing weight ratio A/B of 5-30:95-70 and in that C/(A+B) of (2-30):100 and in that D/B of (10-50)/100, thus permitting this composition to be improved in photosensitivity and easily photo setting in a short exposure time and easily developed with a weak alkali aqueous solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The reactant of the unsaturated compound, the (B) epoxy compound, and partial saturation monobasic acid which 1 and 6-diglycidyl oxy-naphthalene and a partial saturation monobasic acid are made to react, and are obtained, The activity beam-of-light hardenability resin which saturation or a partial saturation polybasic acid anhydride is made to react, and is obtained, (C) It comes to contain the epoxy compound which has two or more epoxy groups in a photopolymerization initiator and the (D) monad. The mixed rate of an unsaturated compound (A) and activity beam-of-light hardenability resin (B) is 5-30:95-70 in a weight ratio. a photopolymerization initiator (C) -- the mixture 100 weight section of an unsaturated compound (A) and activity beam-of-light hardenability resin (B) -- receiving -- 2 - 30 weight section and an epoxy compound (D) -- the activity beam-of-light hardenability (resin B) 100 weight section -- receiving -- 10 - 50 weight ***** -- the resist ink constituent characterized by things.

[Translation done.]

[0048]

[Effect of the Invention] The resist ink constituent of this invention is excellent in exposure sensibility, can carry out photo-curing easily by the short exposure time, and can be easily developed in weak alkaline water solutions, such as a sodium carbonate. Moreover, the resist coat which covered this to the substrate excels elegance in a degree of hardness, electric insulation resistance, and chemical resistance conventionally. Therefore, it can be used as solder resist film of the high-reliability which progressed 1 step. And since the water-soluble flux resistance which was inadequate is improving much more, the resist coat which consists of a resist ink constituent of this invention can be suitably used as a water-soluble flux resistance resist which can be equal to use enough practical. The resist ink constituent of this invention can be used also as an ink constituent for [such as a resist for chemical plating, / which are used mainly in the printed-circuit version field / various] resists in addition to the above-mentioned solder resist.

[Table 1]

成 分	実施例			比較例
	1	2	3	1
不飽和化合物溶液 (A)	4. 7	7. 0	9. 4	0. 0
活性光酸硬化性樹脂溶液 (B)	4 2. 3	4 0. 0	3 7. 6	4 7. 0
ベンゾフェノン (C)		5. 0		
2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキサノン (C)		1. 0		
トリメチルケタリシレート (D)		1 3. 0		
トリメチル-2,2,6,6-テトラメチルシレート		6. 0		
硫酸ナトリウム		2 1. 0		
フッ化カルシウム		0. 4 5		
クワテリウム		1. 0		
メタノール		0. 0 5		
エタノール		1. 0		
AC-300		1. 0		
カルベンジイミド-2,2,6,6-テトラメチルシレート		3. 0		

[Table 2]

	実施例			比較例
	1	2	3	1
乾燥性	○	○	○	○
露光感度	7	8	8	6
現像性	○	○	○	○
硬度	5H	5H	6H	5H
密着性	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○
水溶性フラックス耐性	○	○	○	×
耐薬品性	○	○	○	△
絶縁抵抗 (Ω)	5.0×10 ¹¹	7.0×10 ¹¹	6.0×10 ¹¹	5.0×10 ¹¹

[Translation done.]